

Revised AG

1/5/2 (Item 2 from file: 351)  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008181746 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1990-068747/199010  
XRAM Acc No: C90-030060  
XRPX Acc No: N90-052658

**Oxide superconductor combining high current density and critical temp. -  
by incorporating e.g. plastic deformation steps to control the  
orientation of the superconducting phases**  
Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME )  
Inventor: HIKATA T; MUKAI H; SATO K; HITOTSUYANAGI H; HOSODA Y; KAWASHIMA M  
; NAGATA M; OHMATSU K; SHIBUTA N; TAKANO S  
Number of Countries: 011 Number of Patents: 008  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 356969	A	19900307	EP 89115862	A	19890828	199010 B
AU 8939596	A	19900301				199018
JP 3138820	A	19910613	JP 89209325	A	19890812	199130
EP 356969	B1	19941228	EP 89115862	A	19890828	199505
DE 68920234	E	19950209	DE 620234	A	19890828	199511
			EP 89115862	A	19890828	
US 5639714	A	19970617	US 89394699	A	19890816	199730
			US 93128034	A	19930927	
			US 95459624	A	19950602	
JP 2636049	B2	19970730	JP 89209325	A	19890812	199735
US 6276048	B1	20010821	US 89394699	A	19890816	200150
			US 93128034	A	19930927	
			US 95459624	A	19950602	
			US 96747133	A	19961112	

Priority Applications (No Type Date): JP 89164510 A 19890627; JP 88214342 A  
19880829; JP 88334576 A 19881228; JP 8918664 A 19890127; JP 8928117 A  
19890206; JP 8965695 A 19890316; JP 89162442 A 19890624; JP 88233084 A  
19880917; JP 89209325 A 19890812

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; A3...9022; EP 302791; No-SR.Pub

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 356969	A	E	19		
					Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI NL SE
EP 356969	B1	E	19	H01L-039/14	
					Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI NL SE
DE 68920234	E			H01L-039/14	Based on patent EP 356969
US 5639714	A		13	H01L-039/24	Cont of application US 89394699
					Cont of application US 93128034
JP 2636049	B2		12	H01B-013/00	Previous Publ. patent JP 3138820
US 6276048	B1			H01L-039/24	Cont of application US 89394699
					Cont of application US 93128034
					Div ex application US 95459624
					Div ex patent US 5639714

Abstract (Basic): EP 356969 A

An oxide superconductor of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu is produced by a thermo-mechanical treatment comprising performing in sequence (1) a first plastic deformation on the raw material, (2) a first heat treatment, (3) a second plastic deformation treatment, (4) a second heat treatment.

Pref. the oxide superconductor is composed of Bi<sub>a</sub>Pb<sub>b</sub>Sr<sub>c</sub>Ca<sub>d</sub>Cu<sub>e</sub>, where a, b, c, d and e represent numbers satisfying a+b:c:d:e 1.7-2.8:1.7-2.5:1.7-2.8:3 and oxygen. Pref. the first plastic deformation step of performing is effected on the raw material either charged in a metal sheath or directly in a bulk state. Pref. the metal sheath is formed of Ag or Ag alloy. Pref. both the first and second heat treatments are carried out within a temp. range of 780-860 deg.C

and the plastic deformation is effected by either rolling, pressing or wire drawing. Pref. the second plastic deformation is such as to give a redn. of sectional area of at least 10%.

USE/ADVANTAGE - Esp. for applications such as superconducting magnets, wiring members for a device, power cables or the like such that high current densities must be attained. The achievement of high current densities of at least 1000 A cm<sup>-2</sup> combined with superconducting behaviour under a temp. of at least 100 deg.K.

3/5

Title Terms: OXIDE; SUPERCONDUCTING; COMBINATION; HIGH; CURRENT; DENSITY; CRITICAL; TEMPERATURE; INCORPORATE; PLASTIC; DEFORM; STEP; CONTROL; ORIENT; SUPERCONDUCTING; PHASE  
Derwent Class: L03; P51; U14; X12  
International Patent Class (Main): H01B-013/00; H01L-039/14; H01L-039/24  
International Patent Class (Additional): B21C-001/00; C01G-029/00; C04B-035/00; C04B-035/44; C04B-035/64; H01B-012/04; H01L-039/12  
File Segment: CPI; EPI; EngPI

1/5/3 (Item 1 from file: 347)  
DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03475920  
MANUFACTURE OF OXIDE SUPERCONDUCTOR

PUB. NO.: 03-138820 JP 3138820 A]  
PUBLISHED: June 13, 1991 (19910613)  
INVENTOR(s): HIKATA TAKESHI  
SATO KENICHI  
MUKAI HIDEITO  
DAIMATSU KAZUYA  
NAGATA MASAYUKI  
TAKANO SATORU  
HOSODA YOSHIHIRO  
ICHIYANAGI HAJIME  
KAWASHIMA MASANARI  
SHIBUTA NOBUHIRO  
APPLICANT(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD [000213] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 01-209325 [JP 89209325]  
FILED: August 12, 1989 (19890812)  
INTL CLASS: [5] H01B-013/00; B21C-001/00; C01G-029/00; H01B-012/04  
JAPIO CLASS: 41.5 (MATERIALS -- Electric Wires & Cables); 12.5 (METALS -- Working); 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 26.1 (TRANSPORTATION -- Railways); 26.3 (TRANSPORTATION -- Marine Vessels); 28.2 (SANITATION -- Medical); 43.1 (ELECTRIC POWER -- Generation); 43.3 (ELECTRIC POWER -- Transmission & Distribution)  
JAPIO KEYWORD: R006 (SUPERCONDUCTIVITY); R093 (ELECTRIC POWER -- Magneto Hydrodynamic Generation, MHD); R094 (ELECTRIC POWER -- Linear Motors); R137 (ELECTRONIC MATERIALS -- Josephson Devices)  
JOURNAL: Section: E, Section No. 1109, Vol. 15, No. 355, Pg. 40, September 09, 1991 (19910909)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain an oxide superconductor with high critical current density by applying the first plastic processing, the first heat treatment, the second plastic processing, and the second heat treatment to a raw material in sequence.

CONSTITUTION: The first plastic processing is applied to a raw material, the first heat treatment is applied to the material applied with the first plastic processing, and the second plastic processing is applied to the material applied with the first heat treatment, and the second heat treatment is applied to the material applied with the second plastic

processing in steps. When the second plastic processing is applied after the first heat treatment is applied, the orientation of the superconductive phases generated by the first heat treatment can be aligned. When the second heat treatment is applied, the bonding between the superconductive phases aligned with orientation can be increased. Thus, an oxide superconductor with high critical current density can be obtained.



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03138820 A**(43) Date of publication of  
application: 13. 06 . 91

(51) Int. Cl. **H01B 13/00**  
**B21C 1/00**  
**C01G 29/00**  
**// H01B 12/04**

(21) Application number: **01209325**(22) Date of filing: **12 . 08 . 89**

(30) Priority: **29 . 08 . 88 JP 83214342**  
**17 . 09 . 88 JP 83233084**  
**28 . 12 . 88 JP 83334576**  
**27 . 01 . 89 JP 84 18664**  
**06 . 02 . 89 JP 84 28117**  
**16 . 03 . 89 JP 84 66695**  
**24 . 06 . 89 JP 01162442**  
**27 . 06 . 89 JP 01164510**

(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND  
LTD**

(72) Inventor: **HIKATA TAKESHI**  
**SATO KENICHI**  
**MUKAI HIDETO**  
**DAIMATSU KAZUYA**  
**NAGATA MASAYUKI**  
**TAKANO SATORU**  
**HOSODA YOSHIHIRO**  
**ICHIYANAGI HAJIME**  
**KAWASHIMA MASANARI**  
**SHIBUTA NOBUHIRO**

(54) **MANUFACTURE OF OXIDE  
SUPERCONDUCTOR**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an oxide superconductor with high critical current density by applying the first plastic processing, the first heat treatment, the second plastic processing, and the second heat treatment to a raw material in sequence.

**CONSTITUTION:** The first plastic processing is applied to a raw material, the first heat treatment is applied to the material applied with the first plastic processing, and the second plastic processing is applied to the

material applied with the first heat treatment, and the second heat treatment is applied to the material applied with the second plastic processing in steps. When the second plastic processing is applied after the first heat treatment is applied, the orientation of the superconductive phases generated by the first heat treatment can be aligned. When the second heat treatment is applied, the bonding between the superconductive phases aligned with orientation can be increased. Thus, an oxide superconductor with high critical current density can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&amp;Japio

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 平3-138820

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)5月13日  
H 01 B 13/00 HCU Z 7244-5G  
B 21 C 1/00 C 6778-4E  
C 01 G 29/00 ZAA 7158-4G※  
審査請求 未請求 請求項の数 41 (全21頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超電導体の製造方法

⑯ 特 願 平1-209325

⑰ 出 願 平1(1989)8月12日

特許法第30条第1項適用 1988年8月21日、1988 Applied Superconductivity conferenceに発表

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)8月29日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-214342

㉑ 発 明 者 日 方 威 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

㉒ 発 明 者 佐 藤 謙 一 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

㉓ 発 明 者 向 井 英 仁 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

㉔ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉕ 代 理 人 弁理士 深見 久郎 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物超電導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 原料を熱処理することによりBi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に第1の熱処理を施し、

前記第1の熱処理を施した材料に第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に第2の熱処理を施す各ステップを備える、酸化物超電導体の製造方法。

(2) 前記第1の塑性加工のステップが、金属シースに充填された原料に対して第1の塑性加工を施すステップを備える、請求項1記載の酸化物超電導体の製造方法。

(3) 前記第1の塑性加工のステップが、バ

ルクの状態の原料に対して直接に第1の塑性加工を施すステップを備える、請求項1記載の酸化物超電導体の製造方法。

(4) 前記Bi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体が、



(ここで、 $x, y, z_1, z_2$  および  $x_1$  は、 $0.2 \leq x \leq 0.8, 1.5 \leq z_1, z_2, x_1 \leq 3.0, 2.5 \leq y \leq 4.5$  を満足する数である。)

と要素からなる組成を有する、請求項1記載の酸化物超電導体の製造方法。

(5) 前記Bi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体が、



(ここで、 $a, b, c, d$  および  $e$  は、 $a+b+c+d+e=1.7 \sim 2.8:1.7 \sim 2.5:1.7 \sim 2.8:3$  を満足する数である。)

と要素からなる組成を有する、請求項1記載の酸化物超電導体の製造方法。

(6) 原料を熱処理することによりBi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に780～860℃の温度範囲内で第1の熱処理を施し、

前記第1の熱処理を施した材料に断面減少率が10%以上の第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に780～860℃の温度範囲内で第2の熱処理を施す各ステップを繰える、酸化物超電導体の製造方法。

(7) 前記第1の塑性加工のステップが、金属シースに充填された原料に対して第1の塑性加工を施すステップを繰える、請求項6記載の酸化物超電導体の製造方法。

(8) 前記金属シースが銅または銅合金からなる、請求項7記載の酸化物超電導体の製造方法。

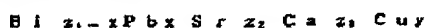
(9) 前記塑性加工が、圧延加工、プレス加工または伸線加工である、請求項6に記載の酸化物超電導体の製造方法。

加工を施すステップを繰える、請求項11に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(13) 前記金属シースが銅または銅合金からなる、請求項12記載の酸化物超電導体の製造方法。

(14) 前記塑性加工が、圧延加工、プレス加工または伸線加工である、請求項11に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(15) 前記Bi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体が、



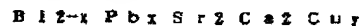
(ここで、 $x$ 、 $y$ 、 $z_1$ 、 $z_2$ および $z_3$ は、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $1.5 \leq z_1$ 、 $z_2$ 、 $z_3 \leq 3.0$ 、 $2.5 \leq y \leq 4.5$ を満足する数である。)

と酸素からなる組成を有する、請求項11記載の酸化物超電導体の製造方法。



(ここで、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ および $e$ は各元素の組成比を示す数である。)および酸素からなる組成

(10) 前記Bi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体が、



(ここで、 $x$ および $y$ は、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $2.5 \leq y \leq 4.5$ を満足する数である。)

と酸素からなる組成を有する、請求項6記載の酸化物超電導体の製造方法。

(11) 原料を熱処理することによりBi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に780～860℃の温度範囲内で第1の熱処理を施し、

前記第1の熱処理を施した材料に1 ton/cm<sup>2</sup>以上の荷重を加える第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に780～860℃の温度範囲内で第2の熱処理を施す各ステップを繰える、酸化物超電導体の製造方法。

(12) 前記第1の塑性加工のステップが、金属シースに充填された原料に対して第1の塑性

を有する超電導体であって、

前記 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、および $e$ が、

$$a+b:c:d:e=1.7\sim 2.8:1,$$

$$7\sim 2.5:2.0\sim 2.5:3, \text{ および}$$

$$a:b=3\sim 9:1$$

を満足し、かつ配向した超電導相の粒界部に非超電導相が分散して存在していることを特徴とする、超電導体。

(17) 原料を熱処理することによりBi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料として低い臨界温度の超電導相が主に生成されるように熱処理された粉末を準備し、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に第1の熱処理を施し、

前記第1の熱処理を施した材料に第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に第2の熱処理を施す各ステップを繰える、酸化物超電導体の

製造方法。

(18) 前記第1の塑性加工のステップが、金属シースに充填された原料に対して第1の塑性加工を施すステップを備える、請求項17に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(19) 前記金属シースが、銀または銀合金からなる、請求項18に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(20) 原料を熱処理することによりBi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に第1の熱処理を施して高い臨界温度の超電導相を生成させ、

前記第1の熱処理を施した材料に第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に第2の熱処理を施す各ステップを備える、酸化物超電導体の製造方法。

(21) 前記第1の塑性加工のステップが、

する方法であって、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に第1の熱処理を施し、

前記第1の熱処理を施した材料を少なくとも300℃までの温度範囲において100℃/時以上の速度で冷却し、

前記第1の熱処理後冷却した材料に第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に第2の熱処理を施し、

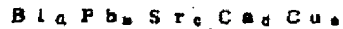
前記第2の熱処理を施した材料を少なくとも300℃までの温度範囲において100℃/時以上の速度で冷却する各ステップを備える、酸化物超電導体の製造方法。

(26) 前記第1の熱処理および第2の熱処理がそれぞれ800～850℃の温度で熱処理される、請求項25に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(27) 前記第1の熱処理および第2の熱処

理後の冷却が、それぞれ500℃程度までの温度範囲で150℃/時以上の速度で冷却される、請求項25に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(22) 前記Bi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体が、



(ここで、a, b, c, dおよびeは、 $a+b+c+d+e=1$ 、 $7\sim 2$ 、 $8:1$ 、 $7\sim 2$ 、 $5:1$ 、 $7\sim 2$ 、 $8:3$ を満足する数である。)

と酸素からなる組成を有する、請求項20に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(23) 前記金属シースが、酸化物超電導体と反応せず、かつ低比抵抗の金属または合金からなる、請求項21に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(24) 前記金属シースが、銀または銀合金である、請求項21に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(25) 原料を熱処理することによりBi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造

する方法であって、原料を熱処理することにより、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造する方法。

(28) 前記第1の熱処理および第2の熱処理後の冷却が、それぞれ強制的に行なわれる、請求項25に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(29) 前記Bi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体がアンチモンを含む、請求項25に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(30) 前記第1の塑性加工のステップが、金属シースに充填された原料に対して第1の塑性加工を施すステップを備える、請求項25に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(31) 原料を熱処理することにより、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料として、減圧雰囲気下で焼結した粉末を準備し、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に第1の熱処

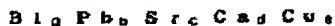
理を施し、

前記第1の熱処理を施した材料に第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に第2の熱処理を施す各ステップを繰える、酸化物超電導体の製造方法。

(32) 前記第1の塑性加工のステップが、金属シースに充填された原料に対して第1の塑性加工を施すステップを繰える、請求項31に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(33) 前記  $\text{Bi-Pb-Sr-Ca-Cu}$  系酸化物超電導体が、



(ここで、 $a, b, c, d$  および  $e$  は、 $a+b:c:d:e=1.7\sim 2.8:1.7\sim 2.5:1.7\sim 2.8:3$  を満足する数である。)

と酸素からなる組成を有する、請求項31に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(34) 前記金属シースが酸化物超電導体と反応せず、かつ低比抵抗の金属または合金からな

る、請求項32に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(35) 前記金属シースが、銅または銅合金からなる、請求項32に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(36) 前記減圧雰囲気がおおよそ  $1\text{ Torr}$  に減圧した大気雰囲気である、請求項31に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(37) 前記減圧雰囲気下の焼結温度が  $720\sim 850^\circ\text{C}$  である、請求項31に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(38) 前記減圧雰囲気下での焼結に先立って、減圧雰囲気下での焼結温度より低い温度で焼結され、次いで減圧雰囲気下での温度より高い温度で焼結される、請求項31に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(39) 原料を熱処理することにより  $\text{Bi-Pb-Sr-Ca-Cu}$  系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料として、減圧雰囲気下で焼結して低い

臨界温度の超電導相を主に生成させた粉末を準備し、

前記原料を金属シースに充填し、

前記金属シースに充填した原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に  $780\sim 860^\circ\text{C}$  の温度範囲内で第1の熱処理を施して高い臨界温度の超電導相を生成させ、

前記第1の熱処理を施した材料を少なくとも  $300^\circ\text{C}$  までの温度範囲において  $100^\circ\text{C}/\text{時}$  以上の速度で冷却し、

前記第1の熱処理後冷却した材料に  $1\text{ ton}/\text{cm}^2$  以上の荷重を加える第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に第2の熱処理を施し、

前記第2の熱処理を施した材料を少なくとも  $300^\circ\text{C}$  までの温度範囲において  $100^\circ\text{C}/\text{時}$  以上の速度で冷却する各ステップを繰える、酸化物超電導体の製造方法。

(40) 原料を熱処理することにより  $\text{Bi-Pb-Sr-Ca-Cu}$  系酸化物超電導体を製造

する方法であって、

前記原料を前記酸化物超電導体と反応しにくい金属材料からなるシースに充填し、前記金属シースに充填された原料に前記熱処理を施す各ステップを繰える、酸化物超電導体の製造方法。

(41) 前記金属シースが銅または銅合金からなる、請求項40記載の酸化物超電導体の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

この発明は、 $\text{Bi-Pb-Sr-Ca-Cu}$  系酸化物超電導体の製造方法に関するものであり、特に高い臨界電流密度を得るための改良に関するものである。

#### 〔従来の技術〕

特定の物質は、超電導現象下で反磁性を示し、内部に有限な定常電流が流れているにもかかわらず電位差が現われなくなる。

この超電導現象の応用分野は、MHD発電、電



力送電、電力貯蔵等の電力分野、あるいは、磁気浮上列車、磁気推進船舶等の動力分野、さらに、磁場、高周波、放射線等の超高感度センサとして、またNMR、 $\alpha$ 中間子治療、高エネルギー物理実験装置の分野等、極めて広範な分野にわたっており、さらに、ジョセフソン素子に代表されるエレクトロニクスの分野でも、単に消費電力の低減のみならず、動作の極めて高速な素子を実現し得る技術として期待されている。

ところで、かつて超電導は、超低温下においてのみ観測される現象であった。すなわち、従来の超電導材料として最も高い超電導臨界温度 $T_c$ を有するといわれていたNb, Cu系においても23.2 Kという極めて低い臨界温度であって、このような温度が長期間にわたって超電導臨界温度の限界とされていた。

それゆえ、従来は、超電導現象を実現するために沸点が4.2 Kの液体ヘリウムを用いて超電導材料を上述したような臨界温度以下まで冷却していた。しかしながら、液体ヘリウムの使用は、液

化設備を含めた冷却設備による技術的負担およびコスト的負担が極めて大きく、超電導技術の実用化への妨げとなっていた。

ところで、近年に至って複合酸化物焼結体が高い臨界温度で超電導体となり得ることが報告され、非低温超電導体による超電導技術の実用化がはるかに促進されようとしている。既に報告されているY-Ba-Cu-O系では90 Kで、Bi-Sr-Ca-Cu-O系およびBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系では110 Kで、それぞれ超電導現象を示すことがわかっている。

【発明が解決しようとする課題】

液体酸素は、入手が比較的容易で廉価であるので、液体酸素温度で動作する超電導材料の発見をもって超電導技術の実用化が大きく進歩したことは事実である。

しかしながら、臨界温度だけではなく、実際に使用する場合、たとえば超電導マグネット、デバイス用配線、電力ケーブルなどは、電流密度が重大な関心事であり、少なくとも1000 A/cm

<sup>2</sup> を越える電流密度が得られなければならない。しかも、超電導体が長尺化されたとき、このような電流密度は、長尺の超電導体の長さ方向にわたって実質的に均一に得られなければならない。Bi系超電導体を用いたり、特にBiの一部をPbで置換した超電導体を用いたりすることは、臨界温度を高める点において有効な手段であるが、このようなBi系の電流密度はせいぜい100~200 A/cm<sup>2</sup> のレベルである。しかしながら、実用的には、この10倍以上の電流密度を得る必要があるとともに、そのような高い電流密度が長尺の超電導材料の長さ方向にわたって実質的に均一に得られることが必要である。

この発明の目的は、液体酸素温度をはるかに越える100 K以上で超電導性を示し、しかも大きな電流密度を示す酸化物超電導体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段およびその作用効果】

この発明に従う酸化物超電導体の製造方法は、原料を熱処理することによりBi-Pb-Sr-

Ca-Cu系酸化物超電導体を製造する方法であって、原料に第1の塑性加工を施し、第1の塑性加工を施した材料に第1の熱処理を施し、第1の熱処理を施した材料に第2の塑性加工を施し、第2の塑性加工を施した材料に第2の熱処理を施す各ステップを備えている。

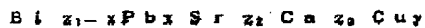
第1図は、この発明の製造方法を示すフローチャート図である。第1図に示すように、この発明に従えば、原料に第1の塑性加工、第1の熱処理、第2の塑性加工、および第2の熱処理を順次施す。

この発明に従い、第1の熱処理を施した後、第2の塑性加工を施すことにより、第1の熱処理で生成した超電導相の方位を揃えることができる。さらに第2の熱処理をすることにより、この方位の揃った超電導相の間の結合を強くすることができ、これによって高い臨界電流密度を有する酸化物超電導体を得ることができる。

この発明によれば、原料は金属シースに充填された状態で第1の塑性加工、第1の熱処理、第2

の塑性加工および第2の熱処理が施されることが好ましい。しかしながら、原料を必ずしも金属シースに充填される必要はなく、バルク状態の粉末圧縮成形物に対して直接に第1の塑性加工を施してもよい。また原料は金属プレートにはさまれたサンドイッチ状のものでよい。この発明によれば、原料は金属粉末や、あるいは他の酸化物粉末と混合されていてもよい。

また、この発明で製造されるBi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体の組成としては、



(ここで、 $x$ 、 $y$ 、 $z_1$ 、 $z_2$ および $z$ は、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $1.5 \leq z_1$ 、 $z_2$ 、 $z \leq 3$ 、 $0.2 \leq y \leq 4.5$ を満足する数である。)

と酸素からなる組成を挙げることができる。

さらに、好ましくは、



(ここで、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ および $e$ は、 $a+b+c:d:e=1.7 \sim 2.8:1.7 \sim 2.5:$

塑性加工としては、圧延加工、プレス加工および伸張加工等が挙げられる。

この発明に従う第1の実施態様(エンボディメント)においては、第2の塑性加工は、断面減少率が10%以上の塑性加工であり、第1の熱処理および第2の熱処理が780~860℃の温度範囲内で行なわれる。

すなわち、この第1の実施態様は、原料に第1の塑性加工を施し、第1の塑性加工を施した材料に780~860℃の温度範囲内で第1の熱処理を施し、第1の熱処理を施した材料に断面減少率が10%以上の第2の塑性加工を施し、第2の塑性加工を施した材料に780~860℃の温度範囲内で第2の熱処理を施す各ステップを備えている。

この第1の実施態様においては、第2の塑性加工の断面減少率は好ましくは20%以上である。

この第1の実施態様で製造される酸化物超電導体の組成として、たとえば、



1.7~2.8:3を満足する数である。)

と酸素からなる組成を有する。

この発明において原料には、各単体あるいは各元素を含む化合物を所定の組成比となるように混合した粉末のみならず、この混合した粉末を焼結し、これを粉砕したものも含まれる。

したがって、各単体および各元素のうち少なくとも1つを含む化合物から選択した原料、あるいは当該元素を同時に含む組成の粉末から作られたもののいずれをも使用することができる。また、それらの粉末は、酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩または硝酸塩等が用いられ、それらの混合物も使用できる。また、粒度は、数μmのものから1μm、またはそれ以下のものでもよい。

金属シースとしては、酸素の透過や加工性の面において銅および銅合金が好ましい。しかしながら、金属シースを用いない場合でも、あるいは異なる種類の金属シースを用いた場合でも、この発明の作用効果は有効に発揮される。

この発明における第1の塑性加工および第2の

(ここで、 $x$ および $y$ は、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $2.5 \leq y \leq 4.5$ を満足する数である。)

と酸素からなる組成のものを挙げることができる。好ましい値としては、 $x$ は0.4近傍、 $y$ は3近傍である。熱処理温度は雰囲気酸素濃度に依存するが、通常の大気圧では840℃近傍が有利である。

この第1の実施態様によれば、10%以上の断面減少率の加工を第1の熱処理と第2の熱処理の間に加えることにより、超電導相の緻密度を上昇させ、配向性を改善させている。この結果、電流密度の大幅な向上が達成される。

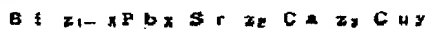
この発明に従う第2の実施態様によれば、第2の塑性加工において1ton/cm<sup>2</sup>以上の荷重を加える塑性加工を行ない、第1の熱処理および第2の熱処理を780~860℃の温度範囲内で行なう。

すなわち、この第2の実施態様は、原料に第1の塑性加工を施し、第1の塑性加工を施した材料に780~860℃の温度範囲内で第1の熱処理

を施し、第1の熱処理を施した材料に1 ton/cm<sup>2</sup>以上の荷重を加える第2の塑性加工を施し、第2の塑性加工を施した材料に780~860℃の温度範囲内で第2の熱処理を施す各ステップを繰り返している。

この第2の実施態様では、第2の塑性加工で1 ton/cm<sup>2</sup>以上の荷重を加える加工を施しているため、超電導相の緻密度が上昇し、配向性が改善され、さらにグレイン粒界の密着度が向上して、電流密度の大幅な向上が可能となる。

この第2の実施態様より製造される酸化物超電導体としては、たとえば、



(ここで、 $x_1$ ,  $y$ ,  $x_2$ ,  $z_2$  および  $z_3$  は、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ ,  $1.5 \leq x_1$ ,  $x_2$ ,  $z_3 \leq 3.0$ ,  $2.5 \leq y \leq 4.5$  を満足する数である。)

と酸素からなる組成を挙げることができる。好ましい値としては、 $x$ は0.4近傍、 $y$ は3近傍、 $x_1$ は1.9近傍、 $x_2$ は2近傍、 $z_3$ は2.3

比となるように混合された原料に第1の塑性加工を施し、800~860℃の間で第1の熱処理を施した後、1 ton/cm<sup>2</sup>以上の荷重で加工を加え、さらに780~860℃の温度で第2の熱処理を施すことによって得ることができる。このように2段の熱処理と塑性加工により得られる超電導体は、臨界温度が100K以上である超電導相が配向しており、配向した粒界中に、非超電導相が分散した構造となっている。

この発明に従う第3の実施態様では、原料として、低い臨界温度の超電導相が主に生成されるように熱処理された粉末を準備する。すなわち、この第3の実施態様では、原料として低い臨界温度の超電導相が主に生成されるように熱処理された粉末を準備し、この原料に第1の塑性加工、第2の熱処理、第2の塑性加工、および第2の熱処理を施す。

この第3の実施態様において製造される組成としては、



近傍である。また熱処理の温度は雰囲気酸素濃度に依存するが、通常の大気圧では、840℃近傍が有利である。

この発明により製造された酸化物超電導体をSEMおよびEDXにより観察したところ、配向した超電導相の粒界部に非超電導相が分散して存在していることが認められた。したがって、高い臨界電流密度を示す超電導体は、



(ここで、 $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  および  $e$  は、 $a+b+c+d+e=1$ ,  $7 \sim 2$ ,  $B:1, 7 \sim 2, 5:2, 0 \sim 2, 5:3$ , および  $a:b=3 \sim 9:1$  を満足する数である。)

と酸素からなる組成を有し、かつ配向した超電導相の粒界部に非超電導相が分散して存在しているものであった。

組成比を示す数値の好ましい値としては、 $a$ は1.8近傍、 $b$ は0.4近傍、 $c$ は2近傍、 $d$ は2.3近傍である。

このような超電導体は、たとえば、上記の組成

において $a$ が1.8近傍、 $b$ が0.4近傍、 $c$ が2近傍、 $d$ が2.5近傍である、いわゆる2223組成あるいは2223組成の近傍の組成が好ましい。この2223組成は、臨界温度110Kを有する超電導体の1つの組成である。

この第3の実施態様においては、原料が金属シースに充填されることが好ましい。

この第3の実施態様においては、原料は110Kの臨界温度を持ち得る組成を有しているにもかかわらず、80Kの臨界温度を持つ超電導相が主に生成されるように熱処理される。たとえば、市販の $\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$  (いずれも純度99.9~99.99%)粉末であって粒度1  $\mu\text{m}$ 程度の粉末に対して、仮焼および焼結の熱処理を施して、超電導粉末を製する場合、仮焼には750~840℃で6~24時間、焼結には800~870℃で6~50時間の熱処理条件が用いられる。ただし、これらの熱処理条件は、用いる粉末の種類や粒度によって異なる。

このような粉末を金属シース、好ましくは銀または銅合金製の金属シースに充填し、塑性加工する。塑性加工は、冷間、温間、熱間のいずれの温度範囲で実施してもよく、また、用いる塑性加工方法としては、従来周知の塑性加工方法、すなわち、伸線、スウェージ、ロール圧延、プレス加工などがある。

この第3の実施態様において、原料を、80 Kの臨界温度を持つ超電導相が主に生成されるように熱処理された粉末とする理由は、次のとおりである。

すなわち、加工後または加工途中における超電導相の焼結時の成長過程について注目すると、80 Kの低温相を成長させることにより、加工された長手方向に110 Kの高温相が成長し、全体として臨界温度が100 Kを超えるのみならず、臨界電流密度を向上させることを見出したためである。たとえば、実験によれば、臨界温度が103~106 Kの値を持ち、かつ臨界電流密度(7.7.3 Kにおける)が9000 A/cm<sup>2</sup>以上の高い

性能を持つ超電導体を得ることができることがわかった。

この発明に従う第4の実施態様では、第1の熱処理を施すことにより高い臨界温度の超電導相、すなわち110 Kの臨界温度を示す相を生成させる。

このように第1の熱処理で110 K相を生成させれば、次の第2の塑性加工により、この生成した110 K相の方位を揃え、さらに第2の熱処理により、方位の揃った110 K相間の結合を強めることができる。この結果高い臨界電流密度を有する炭化物超電導体を得ることができる。

上述のような現象は、本発明者等が実験的に確認したもので、第2の熱処理により高温相を生成させても、高い電流密度は得られない。しかしながら、この場合、第2の熱処理により、高い臨界温度を持つ相を生成させ、その後に塑性加工を行ない、第3の熱処理によって結合を強くすることが考えられる。このような方法は、いたずらに工程を複雑にする欠点が存在し好ましくないものの、

思想はこの発明に準ずるものである。したがって、この発明の範囲から単に逃げるだけの目的を持って、上述したように、第2の熱処理により高い臨界温度を有する相を生成させ、その後に塑性加工を行ない、第3の熱処理を行なったとしても、この発明の範囲内に属するものと解釈されなければならない。

この第4の実施態様においては、第1の熱処理により高温相を生成させるが、この場合密度を可能な限り高めることが望ましい。塑性加工としては、押出し、スウェージ、鍛造、伸線、圧延などの方法によるが、好ましくは最終段階での圧延加工が効果的である。このように、密度が高められた超電導体に熱処理を施し、高温相を生成させる。このとき、高温相の方位は、完全には揃っていない場合がある。したがって、この段階では、高い電流密度は、通常得られない。このように得られた超電導体に、塑性加工を施すことにより、方位、特に電流の流れやすい $\alpha$ - $\beta$ 面を加工応力が働く方向に対して垂直方向に揃えることが可能

である。しかしながら、このように塑性加工を施した段階では、まだ結晶粒の結合が弱く、さらに第2の熱処理を施すことにより、結晶粒の結合を強固なものにすることができる。

この発明に従う第5の実施態様では、第1の熱処理および第2の熱処理を施した材料を冷却する際、少なくとも300℃までの温度範囲において100℃/時以上の速度で冷却する。この第5の実施態様においては、第1の熱処理および第2の熱処理がそれぞれ800~860℃の温度で熱処理されることが好ましい。

また第1の熱処理および第2の熱処理後の冷却速度は、500℃程度までの温度範囲で150℃/時以上の速度で冷却されることが特に好ましい。

たとえば、長尺の線材の形状をなす超電導体を熱処理する場合、炉の中に静置して熱処理することが多いが、この場合には、ファンを用いたり、雰囲気を入替えたりすることによって、冷却を強制的に行ない、冷却速度を上述の値になるように制御することが好ましい。

また、超電導体の組成に関して、ビスマスおよび鉛の一部をアンチモンで置換したものであってもよい。

特に、(Bi, Pb, Sb) $_a$ Sr $_b$ Ca $_c$ Cu $_d$ の組成において、 $a=1.7\sim2.8$ ,  $b=1.7\sim2.5$ ,  $c=1.7\sim2.8$ ,  $d=3$ が好ましい。さらにBiが1.8近傍、Pbが0.4近傍、Srが2近傍、Caが2.2近傍がそれぞれ好ましい。また、Sbを添加するときは、Biの1.8に対して、0.02~0.2の範囲とすることが、電流密度の向上の点から好ましい。

超電導体を長尺の線材とするときは、たとえば金属シースに被覆された形状とされる。

この第5の実施態様において、熱処理後の冷却速度を、少なくとも300℃までの温度範囲で、100℃/時以上と規定した理由は、熱処理後の冷却速度がこれらの値より小さいと、臨界電流密度が低下するからである。この理由については、完全に判明はしていないが、ゆっくりと冷却されていることにより、異相の生成が進み、粒界など

にこのような異相が多く存在することになり、そのような理由から、臨界電流密度を下げるものと考えられる。

特に、上述のような異相の生成は、500℃以上で顕著であり、したがって、熱処理温度から500℃程度までの高温範囲においては、速く冷却することが性能を上げる点から好ましい。

この発明に従う第6の実施態様では、原料として減圧雰囲気下で焼結した粉末を用いている。

この第6の実施態様では、好ましくは酸化物超電導体として上述したような2223組成を基本とするビスマス系酸化物超電導体を選択される。

減圧雰囲気としては、1 Torr前後の大気を用いられ、かつ減圧雰囲気での焼結は、720~850℃の温度で実施されることが好ましい。

上述した減圧雰囲気での焼結に先立って、減圧雰囲気での焼結温度より低い温度で焼結され、次いで減圧雰囲気での焼結より高い温度で焼結されたものを用いることが好ましい。

この第6の実施態様に従って、減圧雰囲気で焼

結された酸化物超電導体は、均一な結晶粒を呈し、かつ不純物をほとんど含まない。また、このような酸化物超電導体は、後工程である熱処理により均一な結晶粒を生じさせる。

上述したように、この発明においては原料を金属シースに充填し、第1の塑性加工、第1の熱処理、第2の塑性加工、および第2の熱処理を施すことが好ましい。このような金属シースは、Pbを含んだビスマス系の酸化物超電導体の単一相化を図る上で重要である。このように金属シースが単一相化を図る上において有用である理由としては、熱処理の際に生じるPbの蒸発を防止していることによるものと考えられる。このような金属シースとしては、酸化物超電導体と反応しにくい金属材料からなるものが好ましく、ビスマス系酸化物超電導体の場合には銀または銀合金からなる金属パイプが好ましい。

このように原料を金属シース内に充填して第1の塑性加工、第1の熱処理、第2の塑性加工および第2の熱処理を行なうことにより、単一相化さ

れたBi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造することができる。このため、液体窒素で冷却した場合の冷却速度との温度ギャップを大きくすることができ、高い臨界電流密度を示す酸化物超電導体を得ることができる。

#### [実施例]

##### 実施例1

以下、この発明に従う第1の実施態様の実施例について説明する。

市販のBi $_2$ O $_3$ 粉末、PbO粉末、SrCO $_3$ 粉末、CaCO $_3$ 粉末、およびCuO粉末を、1.6, 0.4, 2, 2, 3の割合で混合し、粉砕混合を経て、800℃×8時間の仮焼、840℃×16時間の熱処理後、内径6mm、外径8mmの銀パイプに充填して、直径1mmまで伸縮した。この線材をテープ状に加工し、840℃×120時間の熱処理を大気中で施した。

その後、図1に示すような断面減少率の加工度で、減面加工を行ない、その後840℃×40時間の熱処理を施した。

得られた酸化物超電導体について臨界温度および電流密度を測定し表1に併せて示した。

(以下余白)

表1

No.	断面減少率 (%)	臨界温度 (K)	電流密度 ( $A/cm^2$ )
1	8	103	850
2	12	104	2240
3	22	104	3040
4	27	104	3240
5	33	104	4450
6	45	104	4420
7	68	103	4350

表1から明らかなように、10%以上、好ましくは20%以上の断面減少率で加工を加えることにより、臨界温度の向上、配向性の向上によると考えられる電流密度の向上が得られ、超電導体の特性向上に有用であることが明らかである。

#### 実施例II

以下、この発明に従う第2の実施態様の実施例について説明する。

市販の $Bi_2O_3$ 粉末、 $PbO$ 粉末、 $SrCO_3$ 粉末、 $CaCO_3$ 粉末、および $CuO$ 粉末を、 $Bi:Pb:Sr:Ca:Cu$ を、1.8.0.4.2.2.3.3の割合で混合し、粉砕混合を経て800℃で8時間の仮焼、840℃で16時間の熱処理後、内径6mm、外径8mmの紙パイプに充填して、直径1mmまで伸張した。この線材をテープ状に加工し、840℃×120時間の熱処理を大気中で施した。

次に表2で示すような荷重をかけて第2の塑性加工を施した後、840℃×40時間の第2の熱処理を施した。

得られた酸化物超電導体について臨界温度および電流密度を測定し表2に併せて示した。

(以下余白)

表2

No.	管 重 (10m/cm <sup>2</sup> )	臨界温度 (K)	臨界電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )
1	0.5	103	1030
2	1	104	2110
3	2	104	3300
4	4	104	5300
5	10	104	8370
6	50	104	8200
7	100	103	8050

で50時間の熱処理を行なった。

得られた超電導ワイヤについて、臨界電流密度 ( $J_c$ ) を測定したところ、77.3Kで、 $12000 \text{ A/cm}^2$  であった。

#### 実施例Ⅲ-2

一方、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.6:0.4:2.0:1.8:3$  の割合となるように混合した酸化物粉末を用い、上記の実施例Ⅲ-1と同様の方法で超電導ワイヤを作製した。この実施例Ⅲ-2の超電導ワイヤの  $J_c$  を測定したところ  $4000 \text{ A/cm}^2$  であった。

上記実施例Ⅲ-1およびⅢ-2の超電導ワイヤについて、SEMおよびEDXにより結晶状態を観察した。第2図は、この観察の結果、実施例Ⅲ-1の超電導ワイヤの結晶状態を模式的に示す図である。また、第3図は実施例Ⅲ-2の超電導ワイヤの結晶状態を示す模式図である。第2図から明らかなように、実施例Ⅲ-1の超電導体では、非超電導相1が超電導相2中において、結晶の配向方向、すなわちa軸およびb軸に沿うようにし

#### 特開平3-138820 (14)

表2から明らかなように、 $1 \text{ ton/cm}^2$  以上、好ましくは  $2 \text{ ton/cm}^2$  以上の荷重を加えることにより、緻密度の向上、配向性の向上、粒界での粒同士の間着度の向上によると考えられる電流密度の向上が得られ、超電導体の特性向上に有用であることが明らかである。

#### 実施例Ⅲ

以下、第2の実施態様に従い得られた超電導体の例について説明する。

##### 実施例Ⅲ-1

$\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.8:0.4:2:2:3$  の割合となるように、それぞれの酸化物を混合し、この混合粉末を800℃で2回、860℃で1回熱処理した後粉砕した。この粉末を、外径12mm、内径8mmのAgパイプ中に充填し、これをスエージ加工および引抜き加工により、直径2mmのワイヤにした。次に、このワイヤを厚み0.5mmのテープ状に加工し、840℃で100時間の熱処理を行なった後、 $10 \text{ ton/cm}^2$  の圧力でプレスし、さらに840℃

で薄い層状態で退入していることがわかった。これに対し、第3図に示すように、実施例Ⅲ-2の超電導体では、非超電導相1が超電導相2の配向を乱しており、実施例Ⅲ-1の構造に比べると、電流がスムーズに流れない構造となっていた。

##### 実施例Ⅳ

以下、この発明に従う第3の実施態様の実施例について説明する。

市販の平均粒径約1μmの $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ の各粉末(純度99.9~99.99%)を、 $1.8:0.4:2:2.5:3$ の割合で混合し、仮焼および焼結下、仮焼は800℃の温度で、以下の表3の「粉末作製時」における「仮焼時間」で示した時間行ない、焼結は、860℃の温度で、同表の「粉末作製時」における「焼結時間」に示した時間行なった。このようにして、80K相を主体とするもの(実施例Ⅳ-1~4)、および110K相を主体とするもの(比較例Ⅳ-1およびⅣ-2)を作製した。なお、これらの相の同定は、X線回

折により可能で、たとえば、Cu-K $\alpha$ を用いた回折パターンでは、80K相は5.7° (2 $\theta$ )近傍、110K相は4.7° (2 $\theta$ )近傍に、それぞれ(002)にピークが観察される。

(以下余白)

表3

No.	粉末主体	粉末作製時		T <sub>c</sub> [K]	J <sub>c</sub> [A/cm <sup>2</sup> ]
		焼結時間	既焼時間		
N-1	80K相	20	8	108	10200
N-2	"	8	16	108	9500
N-3	"	12	20	104	10400
N-4	"	8	24	104	8800
N-1	110K相	200	20	184	2140
N-2	"	400	20	185	3270
	実施例				
	比較例				

上述のそれぞれの焼結体を粉砕して得られた粉末を、外径6mm、内径4mmの銀製のシースに充填し、スエージ、押練により、直径0.64mmの糸線とした。

この糸線を、圧延により、厚み0.25mmのテープ状線材とし、840～845℃で100時間の焼結を行ない、その後、厚み0.12mmにまで冷間圧延を行ない、さらに840～845℃で50時間の焼結を行なった。

このようにして得られた試料の臨界温度T<sub>c</sub> (K) および77.3Kにおける臨界電流密度J<sub>c</sub> (A/cm<sup>2</sup>) を評価したところ、表3に示すとおりであった。

#### 実施例V

以下、この発明に従う第4の実施態様の実施例について説明する。

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、CuOを用いて、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.8:0.4:2:2.2:3の組成比の粉末を準備した。

この粉末を、内径4mm、外径6mmの銀パイプに充填した後、まず、これを直径1.6mmにまで伸線し、その後、0.2mmの厚みになるまで冷間圧延を施し、第1回目の熱処理を表4に示す各条件で行なった。

その後、各試料V-1～8について、0.14～0.17mmの厚みになるまで冷間圧延し、第2回目の熱処理として、845℃で50時間の条件で熱処理を施した。

(以下余白)



このようにして得られた各試料の特性、特に液体窒素浸漬下での臨界電流密度が、同じく表4に示されている。第1回目の熱処理が高温相を生成させる条件、すなわち「845℃×20時間」以上の条件が与えられた実施例V-5～8の試料では、高い臨界電流密度が得られている。

## 実施例VI

以下、この発明に係る第5の実施態様の実施例について説明する。

市販の平均粒径約1 $\mu$ mのBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、CuOの各粉末（純度99.9～99.99%）を、表5に示した組成割合で混合し、800℃で12時間の焼成、粉碎、800℃で18時間の焼結、粉碎の各工程を経て、外径12mm、内径8mmの環パイプに充填し、直径2mmになるまで押練した。これらの粉材を、さらに、さらに厚さ0.4mmのテープ状となるように、冷間圧延し、840℃で50時間の熱処理を行なった後、厚さ0.25mmのテープとするように冷間圧延し、さらに8

No.	第1回目熱処理条件	高温相	臨界電流密度 (A/cm <sup>2</sup> , 77.3K)
V-1	845℃×10分	なし	1320
V-2	845℃×30分	なし	1450
V-3	845℃×5時間	少ない	1650
V-4	845℃×10時間	少ない	3230
V-5	845℃×20時間	約50%	7640
V-6	845℃×50時間	100%	16600
V-7	845℃×100時間	100%	17200
V-8	845℃×200時間	100%	16800

表4

40℃で50時間の熱処理を施した。これら840℃での2回の熱処理において300℃までの冷却速度を表5に示すように制御した。表5には、このようにして得られた粉材の77.3Kでの臨界電流密度が示されている。

(以下空白)

No.	Bi	Pb	Sb	Sr	Ca	Cu	冷却速度 (℃/分)	臨界電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )
1	1.8	0.4	-	2	2.2	3	100	11,100
2	1.7	0.4	-	2	2.0	3	100	11,000
3	1.7	0.4	0.1	2	2.2	3	100	11,000
4	1.8	0.4	-	2	2.3	3	100	11,300
5	1.8	0.4	-	2	2.3	3	100	11,000
6	1.8	0.4	-	2	2.3	3	100	11,000
7	1.8	0.4	-	2	2.2	3	100	11,100
8	1.8	0.4	-	2	2.2	3	100	11,000
9	1.8	0.4	0.1	2	2.2	3	100	11,700
10	1.8	0.4	0.05	2	2.2	3	100	11,100
11	1.8	0.4	-	2	2.2	3	100	11,700
12	1.8	0.4	-	2	2.2	3	210	9,800
13	1.8	0.4	-	2	2.2	3	50	3,100
14	1.8	0.4	-	2	2.0	3	40	4,100
15	1.7	0.4	0.1	2	2.2	3	50	2,400

表5

## 実施例Ⅶ

以下、この発明に従う第6の実施態様の実施例について説明する。

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ を用いて、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1:8:0.4:2:2.2:3$ の組成比の粉末を準備した。

この粉末を、表6に示す「焼結条件」で焼結した。この焼結は、表6中の「No.1」、「No.2」、「No.3」の順序で実施した。なお、「No.1」および「No.2」の焼結条件は、8～12時間であり、「No.3」については、12～24時間とした。また、「No.1」および「No.2」の焼結は大気正下で行ない、「No.3」の焼結は、表6中の括弧内に記入した圧力の大気中で実施した。

次に、表6に示した「焼結条件」で焼結された各試料を、内径4mm、外径6mmの銅パイプに充填した後、まず、これを直径1mmにまで伸線し、次いで、厚さ0.5mmになるように圧延した。続いて、各試料を、845℃で50時間、熱

処理した後、冷間圧延を加えて、種々の厚みになるように加工した後、840℃で50時間の熱処理を施した。

得られた各試料を、液体窒素に浸漬して、臨界電流密度を測定した。このとき、試料となる線材の長さを50cmとし、10cmごとの臨界電流密度のばらつきも測定した。これらの結果も、表6に示されている。

(以下空白)

表6

試料 No.	焼結条件			最終厚み (mm)	臨界電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	臨界電流密度 のばらつき
	No.1	No.2	No.3			
1	750℃	800℃	760℃ (1 Torr)	0.45	8060	±3%
2	740℃	810℃	770℃ (1 Torr)	0.40	7640	±2%
3	750℃	810℃	760℃ (1 Torr)	0.43	8630	±3%
4	750℃	790℃	770℃ (1 Torr)	0.48	9010	±2%
5	740℃	800℃	760℃ (1 Torr)	0.39	7550	±2%
6	740℃	840℃	810℃ (1 Torr)	0.45	8470	±2%
7	750℃	820℃	790℃ (1 Torr)	0.43	8290	±3%
8	750℃	-	780℃ (1 Torr)	0.42	3230	±5%
9	760℃	840℃	-	0.43	3490	±44%

表6から明らかなように、この第6の実施態様に従えば、臨界電流密度が高く、かつ長さ方向にわたってそのような臨界電流密度がほとんどばらつかない酸化物超電導線材が得られている。なお、表6において、試料No.VI-1～8がこの第6の実施態様の範囲内であり、試料No.VI-9が範囲外である。ここで、試料No.VI-8と試料No.VI-9とを比較したとき、この第6の実施態様の範囲外にある試料No.VI-9の方が、範囲内にある試料No.VI-8に比べて高い臨界電流密度を示しているが、両者の臨界電流密度のばらつきに注目すべきである。試料No.VI-9は、「±44%」という極めて高い臨界電流密度のばらつきを示している。

## 実施例Ⅷ

以下、この発明において好ましい実施態様とされている金属シースの使用についての実施例を示す。

$\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=0.8:0.2:1:1:2$ の割合となるように、混合された

それぞれの酸化物粉末を、800℃で2回、860℃で1回仮焼結した。次に、この仮焼結した粉末を、被覆部材である銅からなる金属シース中に充填し、引抜き加工、スエージ加工およびプレス加工して、0.3mmの直径のワイヤとした。

この線で被覆されたワイヤを、845℃で熱処理時間を定めて熱処理し、内部を酸化物超電導体組成とした。それぞれの熱処理後のワイヤから銅シースを剥ぎ取り、帯磁率を測定することによって、酸化物超電導体内での高温超電導相の体積割合  $V_{sc}/V_{tot}$  ( $V_{sc}$ : 高温超電導相の体積、 $V_{tot}$ : 超電導相の全体積) を求めた。得られた結果を第4図に示す。

また、比較のため、上述の実施例と同様に800℃で2回、860℃で1回仮焼結を実施した粉末をプレス成形し、この成形体を860℃で時間を定めて熱処理し、酸化物超電導体組成とした後、同様に帯磁率を測定し高温超電導相の体積割合を求めた(比較例)。第4図に併せて測定結果を示す。なお、この比較において熱処理温度を860

℃としているのは、このようにしてプレス成形された成形体が、845℃では酸化物超電導体組成にならないからである。

第4図から明らかなように、銅シースで被覆し熱処理したものは、ほぼ10時間で高温超電導相のみの単一相となった。これに対し、被覆部材で覆わずに熱処理した比較例のものは、200時間熱処理しても単一相にならなかった。

上記の実施例の方法で24時間熱処理したものについて、銅シースを剥いで液体窒素中(77.3K)で4端子法により、臨界電流密度を測定したところ、 $1850\text{ A/cm}^2$  の値が得られた。また、電気抵抗の測定により、電気抵抗が減少し始める温度、すなわち  $T_{comp}$  は110Kであり、完全に電気抵抗が0になる温度は104Kであった。第5図には、このものについての帯磁率と温度との関係を実験で示す。また、第5図には、従来の製造方法により製造されたBi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体の結果を点線で示す。第5図で示されるように、この実施例により

得られた酸化物超電導体では、従来のようなシングル相が現われず、ほぼ高温超電導相のみであり、単一相化していることがわかる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の製造方法を示すフローチャート図である。

第2図は、実施例重において高い臨界電流密度を示した超電導体の超電導相および非超電導相の状態を示す模式図である。

第3図は、実施例重において比較的低い臨界電流密度を示した超電導体における超電導相および非超電導相の状態を示す模式図である。

第4図は、実施例重における熱処理時間と高温超電導相の体積割合との関係を示す図である。

第5図は、実施例重で得られた酸化物超電導体の帯磁率と温度との関係を示す図である。

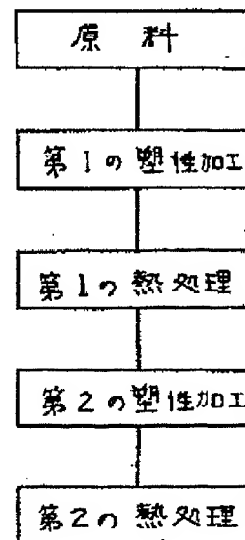
特許出願人 住友電気工業株式会社

代理人 弁理士 深見 久 郎

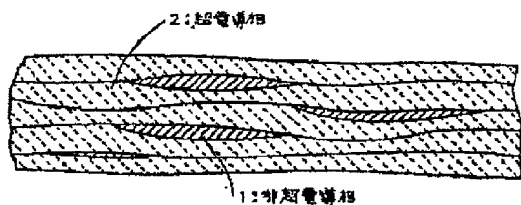
(ほか2名)



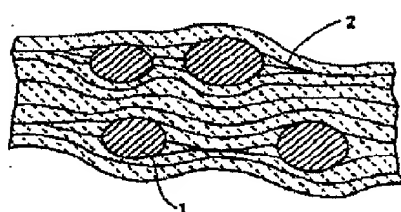
第1図



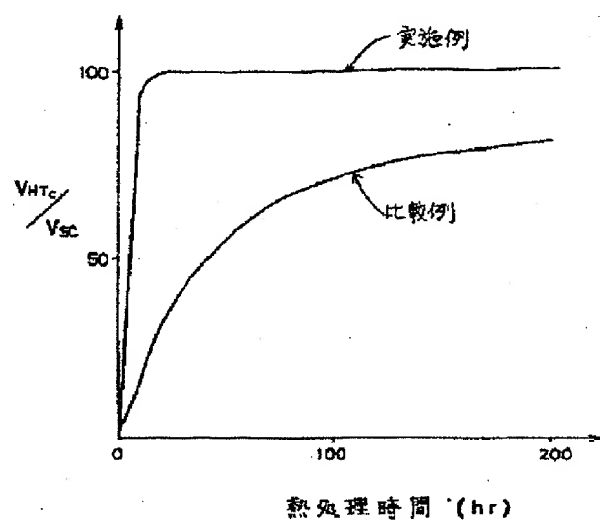
第 2 圖



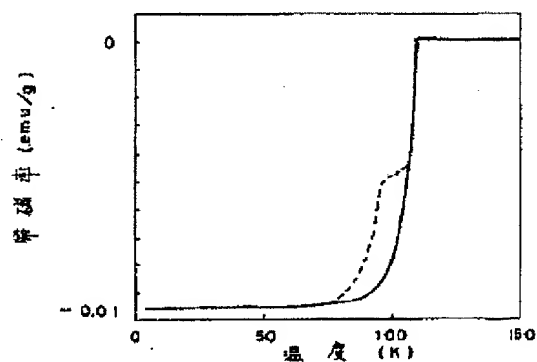
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第1頁の続き

⑩Int. Cl. 3

// H 01 B 12/04

識別記号

Z A A

庁内整理番号

8936-5G

優先権主張 ⑨昭63(1988)9月17日⑨日本(JP)⑨特願 昭63-233084

⑨昭63(1988)12月28日⑨日本(JP)⑨特願 昭63-334576

⑨平1(1989)1月27日⑨日本(JP)⑨特願 平1-18864

⑨平1(1989)2月6日⑨日本(JP)⑨特願 平1-28117

⑨平1(1989)3月16日⑨日本(JP)⑨特願 平1-65695

⑨平1(1989)6月24日⑨日本(JP)⑨特願 平1-162442

⑨平1(1989)6月27日⑨日本(JP)⑨特願 平1-164510

⑩発明者 大松 一也 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑩発明者 永田 正之 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑩発明者 高野 悟 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑩発明者 細田 義門 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑩発明者 一柳 肇 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑩発明者 川島 眞生 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑩発明者 渋谷 信廣 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

## 手続補正書

平成1年9月14日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

平成1年特許願第 209325 号

## 2. 発明の名称

酸化物超電導体の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市中央区北浜四丁目5番33号

名 称 (213) 住友電気工業株式会社

代表者 川上 哲 郎

## 4. 代理人

住 所 大阪市北区南森町2丁目1番29号 住友銀行南森町ビル

電話 大阪 (06) 361-2021 (代)

氏 名 弁理士 (6474) 深見 久 郎

## 5. 補正命令の日付

自発補正

特許庁

1. 9. 16

## 2. 特許請求の範囲

(1) 原料を熱処理することによりBi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に第1の熱処理を施し、

前記第1の熱処理を施した材料に第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に第2の熱処理を施す各ステップを繰える、酸化物超電導体の製造方法。

(2) 前記第1の塑性加工のステップが、金属シースに充填された原料に対して第1の塑性加工を施すステップを繰える、請求項1記載の酸化物超電導体の製造方法。

(3) 前記第1の塑性加工のステップが、バルクの状態の原料に対して直接に第1の塑性加工を施すステップを繰える、請求項1記載の酸化物超電導体の製造方法。

## 6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および発明の詳細な説明の欄

## 7. 補正の内容

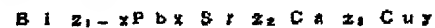
(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

(2) 明細書第19頁第20行の「a: =」を「e: =」に補正する。

(3) 明細書第24頁第11行の「e: =」を「a: =」に補正する。

以上

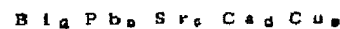
(4) 前記Bi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体が、



(ここで、x, y, z<sub>1</sub>, z<sub>2</sub> および z<sub>3</sub> は、  
0.2 ≤ x ≤ 0.8, 1.5 ≤ z<sub>1</sub>, z<sub>2</sub>, z<sub>3</sub> ≤ 3.0, 2.5 ≤ y ≤ 4.5 を満足する数である。)

と酸素からなる組成を有する、請求項1記載の酸化物超電導体の製造方法。

(5) 前記Bi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体が、



(ここで、a, b, c, d および e は、a + b : c : d :  $\frac{a}{e}$  = 1.7 ~ 2.8 : 1.7 ~ 2.5 : 1.7 ~ 2.8 : 3 を満足する数である。)と酸素からなる組成を有する、請求項1記載の酸化物超電導体の製造方法。

(6) 原料を熱処理することによりBi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に780～860℃の温度範囲内で第1の熱処理を施し、

前記第1の熱処理を施した材料に断面減少率が10%以上の第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に780～860℃の温度範囲内で第2の熱処理を施す各ステップを繰える、酸化物超電導体の製造方法。

(7) 前記第1の塑性加工のステップが、金属シースに充填された原料に対して第1の塑性加工を施すステップを繰える、請求項6記載の酸化物超電導体の製造方法。

(8) 前記金属シースが銀または銀合金からなる、請求項7記載の酸化物超電導体の製造方法。

(9) 前記塑性加工が、圧延加工、プレス加工または伸線加工である、請求項6に記載の酸化物超電導体の製造方法。

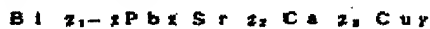
(10) 前記  $\text{Bi}-\text{Pb}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}$  系酸化物超電導体が、



らなる、請求項12記載の酸化物超電導体の製造方法。

(14) 前記塑性加工が、圧延加工、プレス加工または伸線加工である、請求項11に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(15) 前記  $\text{Bi}-\text{Pb}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}$  系酸化物超電導体が、



(ここで、 $x, y, z_1, z_2$  および  $z_3$  は、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ ,  $1.5 \leq z_1, z_2, z_3 \leq 3$ ,  $0.2 \leq y \leq 4.5$  を満足する数である。)

と酸素からなる組成を有する、請求項11記載の酸化物超電導体の製造方法。



(ここで、 $a, b, c, d$  および  $e$  は各元素の組成比を示す数である。) および酸素からなる組成を有する超電導体であって、

前記  $a, b, c, d$  および  $e$  が、

$$a+b+c+d+e=1.7 \sim 2.8:1.7$$

(ここで、 $x$  および  $y$  は、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ ,  $2.5 \leq y \leq 4.5$  を満足する数である。)

と酸素からなる組成を有する、請求項6記載の酸化物超電導体の製造方法。

(11) 原料を熱処理することにより  $\text{Bi}-\text{Pb}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}$  系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に780～860℃の温度範囲内で第1の熱処理を施し、

前記第1の熱処理を施した材料に1 ton/cm<sup>2</sup>以上の荷重を加える第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に780～860℃の温度範囲内で第2の熱処理を施す各ステップを繰える、酸化物超電導体の製造方法。

(12) 前記第1の塑性加工のステップが、金属シースに充填された原料に対して第1の塑性加工を施すステップを繰える、請求項11に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(13) 前記金属シースが銀または銀合金か

～2.5:2.0～2.5:3、および

$$a:b=3 \sim 9:1$$

を満足し、かつ配向した超電導相の粒界部に非超電導相が分散して存在していることを特徴とする、超電導体。

(17) 原料を熱処理することにより  $\text{Bi}-\text{Pb}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}$  系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料として低い臨界温度の超電導相が主に生成されるように熱処理された粉末を準備し、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に第1の熱処理を施し、

前記第1の熱処理を施した材料に第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に第2の熱処理を施す各ステップを繰える、酸化物超電導体の製造方法。

(18) 前記第1の塑性加工のステップが、金属シースに充填された原料に対して第1の塑性

加工を施すステップを備える、請求項17に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(19) 前記金属シースが、銀または銀合金からなる、請求項18に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(20) 原料を熱処理することによりBi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に第1の熱処理を施して高い臨界温度の超電導相を生成させ、

前記第1の熱処理を施した材料に第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に第2の熱処理を施す各ステップを備える、酸化物超電導体の製造方法。

(21) 前記第1の塑性加工のステップが、金属シースに充填された原料に対して第1の塑性加工を施すステップを備える、請求項20に記載の酸化物超電導体の製造方法。

型を施し、

前記第1の熱処理を施した材料を少なくとも300℃までの温度範囲において100℃/時以上の速度で冷却し、

前記第1の熱処理後冷却した材料に第2の塑性加工を施し、

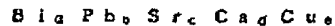
前記第2の塑性加工を施した材料に第2の熱処理を施し、

前記第2の熱処理を施した材料を少なくとも300℃までの温度範囲において100℃/時以上の速度で冷却する各ステップを備える、酸化物超電導体の製造方法。

(26) 前記第1の熱処理および第2の熱処理がそれぞれ800-860℃の温度で熱処理される、請求項25に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(27) 前記第1の熱処理および第2の熱処理後の冷却が、それぞれ500℃程度までの温度範囲で150℃/時以上の速度で冷却される、請求項25に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(22) 前記Bi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体が、



(ここで、a, b, c, dおよびeは、 $a+b:c:d:e=1.7\sim 2.8:1.7\sim 2.8:1.7\sim 2.8:3$ を満足する数である。)

と酸素からなる組成を有する、請求項20に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(23) 前記金属シースが、酸化物超電導体と反応せず、かつ低抵抗の金属または合金からなる、請求項21に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(24) 前記金属シースが、銀または銀合金である、請求項21に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(25) 原料を熱処理することによりBi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に第1の熱処

(28) 前記第1の熱処理および第2の熱処理後の冷却が、それぞれ強制的に行なわれる、請求項25に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(29) 前記Bi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体がアンチモンを含む、請求項25に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(30) 前記第1の塑性加工のステップが、金属シースに充填された原料に対して第1の塑性加工を施すステップを備える、請求項25に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(31) 原料を熱処理することにより、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料として、減圧雰囲気下で焼結した粉末を準備し、

前記原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に第1の熱処理を施し、

前記第1の熱処理を施した材料に第2の塑性加工を施し、



前記第2の塑性加工を施した材料に第2の熱処理を施す各ステップを備える、酸化物超電導体の製造方法。

(32) 前記第1の塑性加工のステップが、金属シースに充填された原料に対して第1の塑性加工を施すステップを備える、請求項31に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(33) 前記  $\text{Bi-Pb-Sr-Ca-Cu}$  系酸化物超電導体が、



(ここで、 $a, b, c, d$  および  $e$  は、 $a+b+c+d+e=1, 7\sim 2, 8:1, 7\sim 2, 5:1, 7\sim 2, 8:3$  を満足する数である。)と酸素からなる組成を行う、請求項31に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(34) 前記金属シースが酸化物超電導体と反応せず、かつ低抵抗の金属または合金からなる、請求項32に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(35) 前記金属シースが、銀または銀合金

前記金属シースに充填した原料に第1の塑性加工を施し、

前記第1の塑性加工を施した材料に  $780\sim 860^\circ\text{C}$  の温度範囲内で第1の熱処理を施して高い臨界温度の超電導相を生成させ、

前記第1の熱処理を施した材料を少なくとも  $300^\circ\text{C}$  までの温度範囲において  $100^\circ\text{C}/\text{時}$  以上の速度で冷却し、

前記第1の熱処理後冷却した材料に  $1\text{ ton}/\text{cm}^2$  以上の荷重を加える第2の塑性加工を施し、

前記第2の塑性加工を施した材料に第2の熱処理を施し、

前記第2の熱処理を施した材料を少なくとも  $300^\circ\text{C}$  までの温度範囲において  $100^\circ\text{C}/\text{時}$  以上の速度で冷却する各ステップを備える、酸化物超電導体の製造方法。

(40) 原料を熱処理することにより  $\text{Bi-Pb-Sr-Ca-Cu}$  系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料を前記酸化物超電導体と反応しにくい

からなる、請求項32に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(36) 前記減圧雰囲気がおよそ  $1\text{ Torr}$  に減圧した大気雰囲気である、請求項31に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(37) 前記減圧雰囲気下の焼結温度が  $720\sim 850^\circ\text{C}$  である、請求項31に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(38) 前記減圧雰囲気下での焼結に先立って、減圧雰囲気下での焼結温度より低い温度で焼結され、次いで減圧雰囲気下での温度より高い温度で焼結される、請求項31に記載の酸化物超電導体の製造方法。

(39) 原料を熱処理することにより  $\text{Bi-Pb-Sr-Ca-Cu}$  系酸化物超電導体を製造する方法であって、

前記原料として、減圧雰囲気下で焼結して低い臨界温度の超電導相を主に生成させた粉末を準備し、

前記原料を金属シースに充填し、

金属材料からなるシースに充填し、前記金属シースに充填された原料に前記熱処理を施す各ステップを備える、酸化物超電導体の製造方法。

(41) 前記金属シースが銀または銀合金からなる、請求項40に記載の酸化物超電導体の製造方法。